

**PENGARUH PENGGUNAAN KATALIS PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI
TERHADAP KUALITAS BIODIESEL LIMBAH
MINYAK TEPUNG IKAN SARDIN**

*(The Effect of Using Catalyst in Transesterification Reaction on the Biodiesel Quality
from Sardine flour Oil Waste)*

Latif Sahubawa

Jurusan Perikanan & Kelautan, Fakultas Pertanian UGM

E-mail:

Diterima: 20 Agustus 2010

Disetujui: 15 Oktober 2010

Abstrak

Reaksi transesterifikasi pembentukan metil ester (biodiesel) dari limbah minyak tepung ikan sardin menggunakan NaOH sebagai katalis. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH dalam reaksi transesterifikasi terhadap produksi biodiesel, konversi, dan kualitas fisik biodiesel. Variabel yang dianalisis adalah pengaruh konsentrasi katalis NaOH (0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0% dari berat total minyak dan metanol) pada tahap reaksi transesterifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan penggunaan konsentrasi katalis NaOH (0,5% sampai 1,5%), menghasilkan biodiesel (%) yang semakin tinggi. Konversi biodiesel terbesar diperoleh pada konsentrasi NaOH 1,5% (b/b), yaitu 45,34%. Komponen utama pembentukan biodiesel adalah campuran metil palmitat (20,31%). Berdasarkan data ASTM, biodiesel yang dihasilkan memiliki kualifikasi sebagai bahan bakar diesel.

Kata kunci: katalis, transesterifikasi, biodiesel, kualitas, limbah

Abstract

Process of the transesterification reaction of sardine flour oil waste with NaOH as base catalyst in producing biodiesel was conducted. The research purpose has studied the influence of NaOH concentration in transesterification process and examine its effect on the quality of biodiesel production, conversion, and physical quality. The variables that analysed was the effect of NaOH concentration as catalyst (0,5%, 1,0%, 1,5%, and 2,0% from amount of oil and methanol) in the transesterification reaction step. The result showed that the increasing NaOH concentration (0,5% until 1,5%), enhanced the biodiesel conversion (%). The highest conversion of biodiesel was achieved by using 1,50% NaOH (w/w) with 45,34% biodiesel conversion. The major component in the biodiesel was methyl palmitate (20,31%). ASTM analysis data also supported that the biodiesel product was in agreement with automotive diesel fuel specification.

Keywords: catalyst, transesterification, biodiesel, quality, wastes

PENDAHULUAN

Konsumsi energi nasional sampai tahun 2005 masih didominasi BBM (minyak bumi) yakni sebesar 58%. Pemakaian BBM skala nasional yang sangat besar tidak sebanding dengan potensi dan cadangan yang dimiliki. Cadangan minyak bumi Indonesia hanya cukup untuk kebutuhan selama 20 tahun, dengan asumsi tingkat eksploitasi sama dengan tahun 2006 (produksi 310 juta barel) (Anonim, 2008).

Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional dikeluarkan untuk mengatasi permasalahan sumber energi nasional. Di dalam peraturan ini, ditetapkan sasaran kondisi energi nasional yang harus dipenuhi pada tahun 2025 yaitu: gas 30%, batu bara 32%, minyak bumi 20%, BBN 5%, dan lain-lain 7%. Hal yang menarik dari regulasi ini adalah munculnya energi baru dan terbarukan dalam jumlah relatif signifikan, seperti bahan bakar nabati (BBN) di mana biodiesel termasuk didalamnya. Menurut Direktorat Jenderal Energi dan Sumber Daya Mineral, total kebutuhan biodiesel secara nasional mencapai 4.120.000 kiloliter/tahun, sedangkan kemampuan produksi biodiesel pada tahun 2006 hanya 110.000 kiloliter/tahun (Irawan, 2006).

Biodiesel merupakan senyawa alkil-ester hasil proses esterifikasi/transesterifikasi minyak nabati/lemak hewani. Biodiesel memiliki sifat fisik yang sama dengan minyak solar sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif kendaraan bermesin diesel. Hal ini telah dibuktikan pertama kali oleh Rudolph Diesel (1900) pada mesin diesel dengan bahan bakar minyak kacang, dan pada tahun 1980 mesin traktor pertanian dengan bahan bakar minyak bunga matahari oleh Bruwer *et al.* tahun 1980 (Yulianti, 2002).

Minyak nabati merupakan bahan baku yang telah dimanfaatkan untuk biodiesel, berasal dari minyak jarak dan kelapa sawit. Pendirian pabrik biodiesel pada tahun 2006 oleh pemerintah telah meningkat berjumlah 11 pabrik biodiesel.

Kapasitas total dari 11 pabrik tersebut sebesar 26 ribu ton per tahun (Anonim, 2008). Penelitian bahan baku alternative selain sumber bahan pangan semakin marak dilakukan sebagai upaya mencegah kompetisi pemanfaatan bahan baku di sektor pangan.

Pengolahan biodiesel lemak sapi (Yusufa (2008) dan minyak lele dumbo Balabuana (2009), menjadi sumber referensi penting tentang potensi pemanfaatan limbah minyak hewani. Salah satu sumber potensial biodiesel adalah limbah minyak ikan pabrik pengolahan tepung ikan. Limbah kepala dan ekor seberat 6 ton, dapat menghasilkan 400 liter minyak ikan pada proses pengolahan tepung ikan. Satu drum (20 liter) limbah minyak tepung sardin dijual dengan harga Rp 300.000, atau 1 liter minyak bernilai Rp 1.500. Lemak sapi telah diteliti menggunakan katalis NaOH 1% dari berat total lemak yang dicairkan dan metanol pada suhu 70°C selama 2 jam dalam sistem refluks, mampu memiliki konversi metil ester 55,32% (Yusufa, 2008). Pembuatan biodiesel ekstraksi minyak ikan lele dumbo memiliki konversi metil ester 10,33% dengan perbandingan mol metanol terhadap minyak 6:1 (Balabuana (2009).

Pengolahan biodiesel menggunakan metode transesterifikasi, yaitu reaksi trigliserida dalam minyak nabati atau hewani dengan media alkohol dan katalis basa, kemudian menghasilkan ester asam lemak yang memiliki rantai pendek dan gliserol sebagai produk samping. Ester asam lemak (biodiesel) adalah produk potensial pengganti bahan bakar minyak diesel. Berdasarkan hasil penelitian di muka, perlu dilakukan penelitian tentang potensi limbah minyak tepung ikan sardin dalam pemanfaatannya sebagai bahan baku alternatif biodiesel. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada reaksi transesterifikasi terhadap konversi dan karakteristik fisik biodiesel limbah minyak tepung ikan sardin, serta untuk mengetahui komposisi senyawa utama pembentuk biodiesel.

METODE PENELITIAN

Bahan baku utama penelitian adalah minyak hasil pengolahan tepung ikan sardin di PT. Maya Food Industri, Pekalongan. Bahan kimia yang digunakan yaitu metanol (teknis), asam sulfat (H_2SO_4), NaOH (teknis), aquades, Na_2SO_4 anhidrat, dan aseton. Penelitian menggunakan sistem refluks, agar seluruh bahan dapat dioptimalkan pemakaiannya, dan dalam skala laboratorium.

Perlakuan

Perlakuan yang diberikan yaitu variasi konsentrasi NaOH pada tahap transesterifikasi, masing-masing: 0,5% ; 1,0% ; 1,5% ; dan 2,0% dari total berat minyak dan metanol (b/b).

Parameter

1. Pengujian kadar asam lemak bebas dari limbah minyak tepung ikan sardin menggunakan metode Titrasi
2. Pengujian persentase konversi metil ester (biodiesel) dari limbah minyak tepung ikan sardine menggunakan metode 1H -NMR, seperti terlihat pada Persamaan 1 (Knothe, 2000).

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}}$$

Keterangan:

C_{ME} = konversi metil ester (%)

I_{ME} = nilai integrasi puncak metil ester (%)

I_{TAG} = nilai integrasi puncak triasilgliserol (%)

3. Pengujian komposisi kimia biodiesel minyak tepung ikan dengan metode GC-MS.
4. Pengujian kualitas (kerapatan spesifik, titik nyala, viskositas kinematik, kadar air, titik tuang, dan titik kabut) biodiesel minyak tepung sardin menggunakan metode Standar ASTM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan perlakuan awal untuk mengurangi kadar asam lemak bebas minyak tepung ikan sardine dengan mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester (biodiesel). Semakin kecil pembentukan asam lemak bebas, maka reaksi saponifikasi (pembentukan sabun) semakin sedikit, dan sebaliknya semakin besar pembentukan metil ester. Kandungan asam lemak bebas minyak tepung ikan sardin sebesar 3,8%. Hasil perhitungan tersebut memberikan petunjuk untuk melakukan reaksi esterifikasi terlebih dahulu sebelum tahap reaksi transesterifikasi. Menurut Yoeswono et al., (2007), minyak hewani yang ditransesterifikasi harus memiliki kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 1,0%.

Esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol yang membentuk suatu ester. Reaksi esterifikasi yang direaksikan dengan katalis asam merupakan reaksi reversibel. Cara untuk memperoleh rendemen ester yang besar, adalah dengan pergeseran kesetimbangan reaksi ke arah sisi ester melalui penambahan alkohol berlebih. Esterifikasi asam-asam lemak merupakan reaksi kesetimbangan yang lambat, walaupun sudah dipercepat dengan penambahan katalis yang cukup (Soerawidjaja, 2006).

Reaksi Transesterifikasi dan Karakteristik Biodiesel

Reaksi transesterifikasi trigliserida dalam limbah minyak tepung ikan sardin dilakukan dengan perbandingan mol minyak terhadap metanol (1:6). Minyak hasil reaksi esterifikasi dimasukkan dalam labu leher tiga, dan dipanaskan pada suhu stabil 70°C. Katalis NaOH (padatan) dilarutkan terlebih dahulu dalam metanol dengan pengaduk magnet. Larutan yang terbentuk (natrium metanolat), dicampurkan ke dalam minyak yang telah dipanaskan sesuai perlakuan yang diberikan (katalis NaOH 0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0%) dari berat total minyak dan metanol. Reaksi

harus konstan pada suhu 70°C selama 2 jam, dengan kondisi sistem pengadukan yang stabil menggunakan magnet. Saat reaksi berakhir, pisahkan metil ester dari metanol, minyak yang tidak ikut dalam reaksi, kandungan air, padatan sabun yang terbentuk, dan produk samping lainnya dengan corong pisah. Metil ester dan minyak yang telah terpisah ditimbang untuk mengetahui berat rendemen biodiesel (Gambar 1).

Reaksi transesterifikasi (alkoholisis) adalah reaksi antara ester dengan alkohol yang menghasilkan ester baru dan alkohol baru. Reaksi transesterifikasi disebut juga reaksi alkoholisis dari ester, karena reaksi tersebut disertai dengan pertukaran bagian alkohol dari suatu ester. Reaksi transesterifikasi dapat berlangsung 2 arah, salah satu reaktan dapat dibuat berlebih agar diperoleh hasil yang optimal. Metanol yang berlebih dapat meningkatkan hasil metil ester yang optimal (Fessenden & Fessenden, 1986).

Berdasarkan hasil analisis (Tabel 1), dapat diketahui bahwa konsentrasi katalis NaOH 1,5% adalah yang paling terbaik karena menghasilkan rendemen berat metil ester

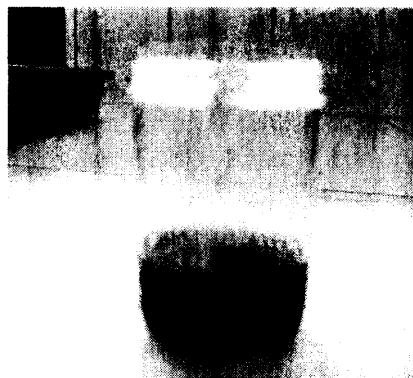
(biodiesel) yang tertinggi. Konsentrasi katalis NaOH 2,0% sama sekali tidak menghasilkan metil ester, karena seluruh minyak berubah menjadi sabun (saponifikasi) karena jumlah katalis basa yang berlebih. Konsentrasi katalis NaOH 0,5%, dan 1,0% menghasilkan metil ester, namun rendemen yang terbentuk dibandingkan konsentrasi katalis NaOH 1,5%.

Menurut Arrowsmith (1945) *cit.* Yoeswono (2007), penggunaan katalis basa alkali harus seminimal mungkin, karena jumlah sabun akan meningkat dengan semakin bertambahnya jumlah katalis basa alkali. Saponifikasi (hidrolisa basa) adalah hidrolisis suatu ester dengan sifat reaksi yang ireversibel. Hasil penyabunan adalah garam logam alkali (garam natrium) dari asam-asam lemak (Fessenden & Fessenden, 1986).

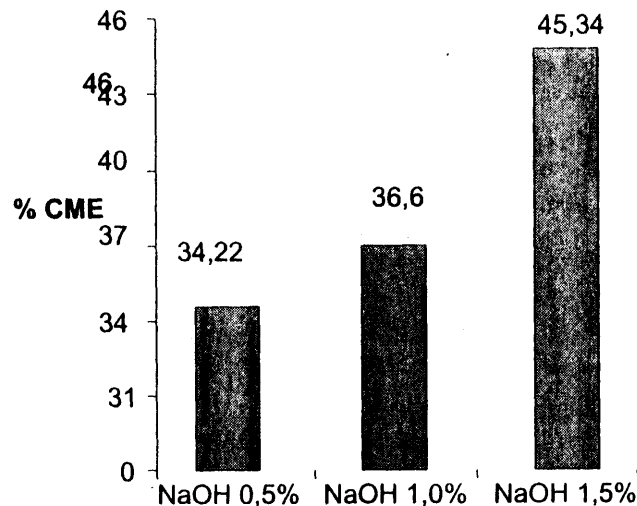
Metil ester adalah senyawa turunan trigliserida dari minyak nabati atau hewani, yang umumnya digunakan sebagai bahan bakar. Pembentukannya melalui reaksi transesterifikasi trigliserida menggunakan metanol dan katalis basa, sehingga dihasilkan metil ester dan gliserol.

Tabel 1. Korelasi konsentrasi katalis NaOH dengan rendemen berat biodiesel

| Konsentrasi Katalis (%) | Rendemen Berat Biodiesel (%) |
|-------------------------|------------------------------|
| 0,5 | 54,50 |
| 1,0 | 66,30 |
| 1,5 | 80,96 |
| 2,0 | - |



Gambar 1. Biodiesel (metil ester) limbah minyak tepung ikan sardin



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada proses transesterifikasi terhadap konversi biodiesel

Biodiesel hasil transesterifikasi minyak menggunakan metanol merupakan metil ester, dimana proton metil ester dikombinasikan dengan α -CH₂ atau proton gliserida. Untuk memonitor reaksi digunakan spektroskopi ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Indikasi dapat ditulis A (α -CH₂ proton), G (*glyceridic*), dan M (metil ester). Berdasarkan hasil perhitungan, ternyata semakin meningkatnya konsentrasi katalis NaOH (konsentrasi 0,5% - 1,5%), semakin besar konversi metil ester (Gambar 2). Peningkatan konsentrasi katalis NaOH juga sesuai dengan hasil perolehan rendemen berat biodiesel (lihat Tabel 1). Kondisi optimal tercapai pada konsentrasi katalis NaOH 1,5%, dan menurun drastis pada konsentrasi 2,0% (tidak terbentuk metil ester), karena terjadinya reaksi saponifikasi.

Pengujian GC-MS dimaksudkan untuk mengetahui jenis metil ester (asam lemak) yang terkandung dalam limbah minyak tepung ikan sardin dari hasil reaksi esterifikasi dan transesterifikasi serta konsentrasi relatifnya. Menurut Darnoko dan Cheryan (2000), deteksi asam lemak dan trigliserida dalam biodiesel meng-

gunakan metode *gas chromatography* (GC), dilanjutkan analisis spektrometer massa (*mass spectroscopy* = MS). Metode GC dilakukan untuk pemisahan, kuantifikasi, dan analisis asam lemak dengan terlebih dahulu dibuat turunan asam lemak, untuk meningkatkan volatilitas dan menghindari pembentukan *tailing* puncak. Analisis MS untuk menentukan fragmentasi asam lemak jenuh dan tak jenuh, serta letak ikatan rangkap dalam asam lemak.

Asam lemak (metil) yang utama terbentuk adalah metil ester yang potensial sebagai bahan bakar diesel (biodiesel) alternatif. **Metil palmitat** sebagai metil utama merupakan metil ester dengan rumus molekul C₁₇H₃₄O₂, **metil oleat** dengan rumus molekul C₁₉H₃₆O₂ dan **metil eikosa** adalah C₂₁H₄₂O₂. Metil palmitat mempunyai rantai karbon terpendek, sehingga puncaknya muncul lebih awal daripada metil oleat dan metil eikosa. Menurut Gultom (2001), asam palmitat merupakan asam lemak jenuh terpenting, sedangkan asam oleat yang berisi satu ikatan rangkap merupakan asam lemak tak jenuh terpenting.

Tabel 2. Hasil uji dan perbandingan sifat fisik biodiesel limbah minyak tepung ikan sardin dengan syarat mutu biodiesel

| No | Sifat fisik | Biodiesel minyak tepung ikan | SNI Biodiesel* | | Minyak solar 48** | | ASTM Biodiesel D 6751 (B100)*** | |
|----|---------------------------------|------------------------------|----------------|-------|-------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | | | Min | Maks | Min | Maks | Min | Maks |
| 1 | Kerapatan spesifik 60/60°F | 0,8885 | 0,850 | 0,890 | 0,820 | 0,870 | 0,840 | 0,920 |
| 2 | Titik nyala °C | 180 | 100 | - | 60 | - | 130 | - |
| 3 | Viskositas Kinematik 40 °C, cSt | 4,1133 | 2,3 | 6 | 1,6 | 5,8 | 4,5 | 7 |
| 4 | Kadar air % (v/v) | trace | - | 0,05 | - | 0,05 | - | 0,05 |
| 5 | Titik tuang °C | 3 | -15 | 13 | - | 18 | - | - |
| 6 | Titik kabut °C | 6 | - | 18 | - | - | Dilaporkan | |

Keterangan

* = SNI Biodiesel 04-7182-2006

** = Dirjen Migas (2006)

*** = ASTM (2003)

Biodiesel hasil transesterifikasi minyak menggunakan metanol merupakan metil ester, dimana proton metil ester dikombinasikan dengan α -CH₂ atau proton gliserida. Untuk memonitor reaksi digunakan spektroskopi ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Indikasi dapat ditulis A (α -CH₂ proton), G (*glyceridic*), dan M (metil ester). Berdasarkan hasil perhitungan, ternyata semakin meningkatnya konsentrasi katalis NaOH (konsentrasi 0,5% - 1,5%), semakin besar konversi metil ester (Gambar 2). Peningkatan konsentrasi katalis NaOH juga sesuai dengan hasil perolehan rendemen berat biodiesel (lihat Tabel 1). Kondisi optimal tercapai pada konsentrasi katalis NaOH 1,5%, dan menurun drastis pada konsentrasi 2,0% (tidak terbentuk metil ester), karena terjadinya reaksi saponifikasi.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1). Limbah minyak tepung ikan sardin memiliki kadar asam lemak bebas 3,8%, jumlah tersebut harus dikurangi untuk mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester melalui reaksi esterifikasi; 2). Peningkatan konsentrasi katalis NaOH yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi berkorelasi

positif dengan peningkatan persentase konversi biodiesel, yaitu dari konsentrasi 0,5% sampai 1,5%. Persentase konversi NaOH terhadap persentase konversi biodiesel dengan menggunakan data ¹H-NMR berturut-turut: 0,5% = 34,22%, 1,0% = 36,6%, 1,5% = 45,34%, sedangkan untuk 2,0% tidak terdapat pembentukan metil ester, tetapi terbentuk sabun (reaksi saponifikasi); 3). Komponen penyusun metil ester (biodiesel) berdasarkan hasil uji GC-MS berturut-turut adalah: metil palmitat (20,31%), metil oleat (13,93%), metil eikosa (10,80%), dan metil miristat (5,98%); 4). Karakter fisik biodiesel limbah minyak tepung ikan sardin telah memenuhi SNI biodiesel, dan memenuhi kualifikasi sebagai bahan bakar diesel dan mempunyai karakter minyak solar sesuai standar ASTM D 6751.

Saran

1). Perlu dilakukan penelitian lanjutan mengenai penggunaan limbah minyak ikan tepung ikan sardin sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, dengan melakukan karakterisasi awal dari pengujian bahan baku minyak ikan; 2). Perlu dilakukan penelitian lanjutan mengenai optimasi pengolahan biodiesel dengan variasi temperatur, jenis katalis, waktu reaksi, serta reaksi esterifikasi & transesterifikasi berurutan, sehingga diperoleh konversi biodiesel

yang optimal & berkualitas baik; 3). Penelitian lanjutan juga dilakukan terhadap pemanfaatan limbah padat hasil perikanan (seperti jeroan, kulit, kepala) yang berpotensi minyak/lemak.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2008. *Membangun Pabrik Biodiesel Skala Kecil*. Buku Paket, Penerbit Penebar Swadaya, Jakarta.
- Balabuana, G.B. 2009. *Pembuatan Biodiesel dari Ikan Lele Dumbo (Clarias gariepinus)*. Skripsi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Darnoko, D. and M. Cheryan. 2000. *Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor*. *JAOCS* 77, 1263-1267.
- Fessenden, J.R and S.J. Fessenden. 1986. *Kimia Organik Edisi Ketiga*. Buku Paket Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Gultom, T. 2001. *Individual Textbook Biokimia*. Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta.
- Irawan, G. 2006. *Prospek Biodiesel Cerah*. <www.sinarharapan.com/oto.html>. Diakses tanggal 24 Mei 2009.
- Soerawidjaja, T.H. 2006. Minyak-Lemak dan Produk-Produk Kimia Lain dari Kelapa. Handout Kuliah Proses Industri Kimia. Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Yoeswono, Triyono, dan I. Tahir. 2007. *The Use of Ash of Palm Empty Fruits Bunches as a Source of K_2CO_3 Catalyst for Synthesis of Biodiesel from Coconut Oil with Methanol*. Proceeding International Conference of Chemical Science. Yogyakarta, Indonesia, May 24-26 2007.
- Yulianti, N. 2002. *Pembuatan Biodiesel-oil dari Minyak Kelapa*. Laporan Penelitian Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Yusufa, N. 2008. *Sintesis Biodiesel Lemak Sapi Melalui Reaksi Esterifikasi dengan Katalis H-Zeolit, Dilanjutkan Reaksi Transesterifikasi Berkatalis NaOH*. Skripsi Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.